

①

CEMENT DISPERSANT, METHOD OF MANUFACTURING POLYCARBOXYLIC ACID FOR CEMENT DISPERSANT AND CEMENT COMPOSITION

Patent number: JP2003012358
 Publication date: 2003-01-15
 Inventor: ^{TSUYOSHI}HIRATA ^{TAKESHI}YUASA TSUTOMU; SHIOTE KATSUHISA; NAGARE KOICHIRO; IWAI SHOGO
 Applicant: NIPPON SHOKUBAI CO LTD
 Classification:
 - International: C04B24/26; C04B28/02; C08F290/06
 - european:
 Application number: JP20020127568 19971212
 Priority number(s):

Also published as:

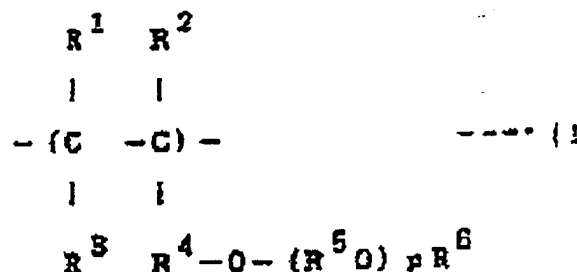
JP2003012358 (/)

Abstract of JP2003012358

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a cement dispersant having high water reduction rate.

SOLUTION: The method of manufacturing a polycarboxylic acid for the cement dispersant is characterized in that an alkylene oxide is added in the temperature range of 80-155 deg.C.

Polyalkylene glycol ether based unit showed by general formula (1) is contained as a repeating unit. (wherein, R<1> to R<3> are each H or a methyl group; and R<5> O is an oxyalkylene group; and R<6> is H or an alkyl group or the like; and R<4> is -CH₂ - or the like.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

~~5/11/04~~

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-12358
(P2003-12358A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

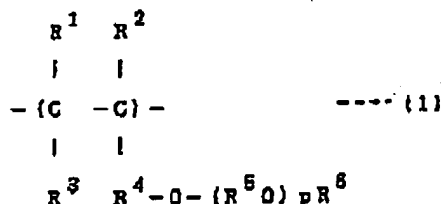
(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	キーワード(参考)
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26	B 4 G 0 1 2 E 4 J 0 2 7 F H
28/02		28/02	
審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 12 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2002-127568(P2002-127568)	(71) 出願人	000004628
(62) 分割の表示	特願平9-343378の分割		株式会社日本触媒
(22) 出願日	平成9年12月12日(1997.12.12)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(31) 優先権主張番号	特願平8-348201	(72) 発明者	枚田 健
(32) 優先日	平成8年12月26日(1996.12.26)		大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		日本触媒内
		(72) 発明者	湯浅 務
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
			日本触媒内
		(74) 代理人	100073481
			弁理士 松本 武彦
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤、セメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法およびセメント組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い減水率を有するセメント分散剤の製造方法を提供する。

【解決手段】 80～155℃の温度範囲でアルキレンオキシドを付加させることを特徴とするセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法である。また、繰り返し単位として、一般式1で示したポリアルキレングリコールエーテル系単位を含む。



(R¹～R³ はH又はメチル基を、R⁵ Oはオキシアルキレン基を、R⁶ はH又はアルキル基等を、R⁴ は-C H₂-等を表わす)

(2)

特開2003-12358

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルキレンオキシドを80～155℃の範囲で付加してなるポリアルキレングリコールを側鎖に有するポリカルボン酸を含有してなるセメント分散剤。

【請求項2】ポリアルキレングリコールを側鎖に有するポリアルキレングリコール系単量体単位およびカルボン酸系単量体単位を含むポリカルボン酸を含有してなるセメント分散剤であって、

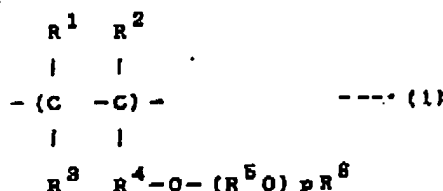
該ポリアルキレングリコール系単量体単位を与えるポリアルキレングリコール系単量体として、分子量分布のメインピークの高分子量側にピークを有しないか、または、

ピークを有する場合には、前記高分子量側のピークとメインピークの合計面積に対する前記高分子量側のピークの面積が8%以下のものを用いてなることを特徴とするセメント分散剤。

【請求項3】活性水素含有化合物にアルキレンオキシドを80～155℃の範囲で付加させることを特徴とするポリアルキレングリコールを側鎖に有するセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法。

【請求項4】繰り返し単位として、一般式(1)

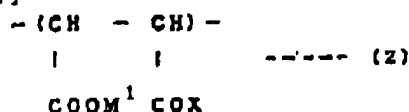
【化1】



(但し、式中R¹～R⁶はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし、R⁵Oは炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、R³は水素又は炭素数1～22のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基(アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1～22である)を表わし、R⁴は-CH₂-, -(CH₂)₂-, 又は-C(CH₃)₂-を表わし、pは1～300の整数を表わす。)で示されるポリアルキレングリコールエーテル系単位(1)と、

一般式(2)

【化2】

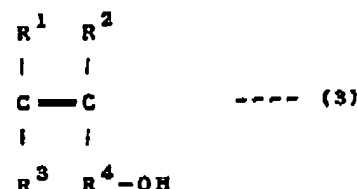


(但し、式中M¹、M²はそれぞれ独立に水素、一価金属、二価金属、アンモニウム又は有機アミンを表わし、Xは-OM¹又は-Y-(R⁷O), R⁷を表わし、Yは-O-又は-NH-を表わし、R⁷Oは炭素数2～4のオ

2

し、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、R⁸は水素、炭素数1～22のアルキル基、フェニル基、アミノアルキル基、アルキルフェニル基又はヒドロキシルアルキル基(アミノアルキル基、アルキルフェニル基、ヒドロキシルアルキル基中のアルキル基の炭素数は1～22である)を表わし、rは0～300の整数を表わす。但し、M¹が結合している酸素と、Xが結合している炭素とが結合して酸無水物基(-CO-O-CO-)を構成しているものを含む。この場合M²とXは存在しない。)で示されるジカルボン酸系単位(11)を含むセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法において、繰り返し単位である一般式(1)を与えるポリアルキレングリコールエーテル系単量体として一般式(3)

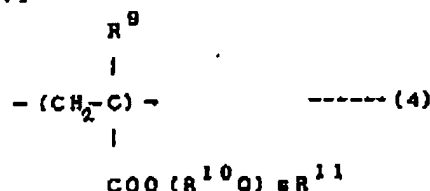
【化3】



(但し、式中R¹～R⁴はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし、R⁵は-CH₂-, -(CH₂)₂-, 又は-C(CH₃)₂-を表わす。)で示される不飽和アルコール(B-1)に炭素数2～4のアルキレンオキシドを80～155℃の範囲で付加反応させることにより得られるポリアルキレングリコールエーテル系単量体を用いることを特徴とするセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法。

【請求項5】繰り返し単位として、一般式(4)

【化4】



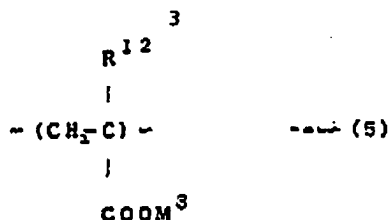
(但し、式中R⁹は水素又はメチル基を表わし、R¹⁰Oは炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、R¹¹は炭素数1～22のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基(アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1～22である)を表わし、sは1～300の整数を表わす。)で示されるポリアルキレングリコールエステル系単位(111)と、一般式(5)

【化5】

(3)

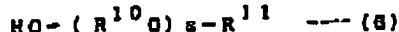
特開2003-12358

4



(但し、式中R¹¹は水素又はメチル基を表わし、M¹は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム又は有機アミンを表わす。)で示されるモノカルボン酸単位(1V)を含むセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法において、繰り返し単位(111)を与えるポリアルキレングリコールエステル系単量体を一般式(6)

【化6】



(但し、式中R¹⁰は炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、R¹¹は炭素数1～22のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基(アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1～22である)を表わし、sは1～300の整数を表わす。)で示されるポリアルキレングリコール(6)と(メタ)アクリル酸とのエステル化または該ポリアルキレングリコール(6)と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(メタ)アクリル酸アルキルエステル中のアルキル基の炭素数は1～22である)とのエステル交換により製造する際に、一般式(7)

【化7】



(R¹¹は炭素数1～22のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基(アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1～22である)を表わす。)で示されるアルコール(B-2)に炭素数2～4のアルキレンオキシドを80～155℃の範囲で付加反応させて得られたポリアルキレングリコール(8)を用いることを特徴とするセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法。

【請求項6】アルキレンオキシドの付加反応を塩基触媒の存在下に行なうことを特徴とする請求項3～5のいずれかに記載のセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法。

【請求項7】請求項3～8のいずれかに記載の製造方法によって得られたセメント分散剤用ポリカルボン酸を含むセメント分散剤。

【請求項8】少なくとも、水とセメントとセメント分散剤とを含んでなるセメント組成物において、前記セメント分散剤として、請求項1、2又は7記載のセメント分散剤を含有することを特徴とするセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

セメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法およびセメント組成物に関する。詳しくは、特定の温度範囲でアルキレンオキシドを付加反応したポリアルキレングリコールエステル系単量体もしくはポリアルキレングリコールエーテル系単量体を用いて合成したセメント分散剤であって、高い減水率を達成できるセメント分散剤、そのようなセメント分散剤用のポリカルボン酸の製造方法およびセメント組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】昨今のコンクリート業界では、コンクリート建造物の耐久性と強度の向上が強く求められ、単位水量の低減が重要な課題であり、高性能A E減水剤の開発が各混和剤メーカーで精力的に行われている。これらの中で、ポリカルボン酸系高性能A E減水剤は、他のナフタレン系等の高性能A E減水剤では達成できない極めて高い減水性を発揮するという優れた特徴を有するが、減水性能は未だ十分ではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、減水性能を改善するセメント分散剤、セメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法およびセメント組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定の製造方法で得られたセメント分散剤用ポリカルボン酸が高い減水性能を発揮する優れたセメント分散剤であることを見出し本発明を完成するに至った。即ち本発明は、高い減水性能を発揮するセメント分散剤、セメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法およびセメント組成物を提供するのである。上記諸目的は、(1)アルキレンオキシドを80～155℃の範囲で付加してなるポリアルキレングリコールを側鎖に有するポリカルボン酸を含有してなるセメント分散剤によって達成される。

【0005】また、本発明は、(2)ポリアルキレングリコールを側鎖に有するポリアルキレングリコール系単量体単位とカルボン酸系単量体単位を含むポリカルボン酸を含有してなるセメント分散剤であって、該ポリアルキレングリコール系単量体単位を与えるポリアルキレングリコール系単量体として、分子量分布のメインピークの高分子量側にピークを有しないか、または、ピークを有する場合には、前記高分子量側のピークとメインピークの合計面積に対する前記高分子量側のピークの面積が8%以下のものを用いてなることを特徴とするセメント分散剤によっても達成される。

【0006】また、本発明は、(3)活性水素含有化合物にアルキレンオキシドを80～155℃の範囲で付加させることを特徴とするポリアルキレングリコールを側鎖に有するセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法によっても達成される。さらに、(4)繰り返し単位と

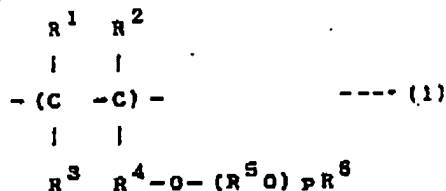
(4)

特開2003-12358

6

{0007}

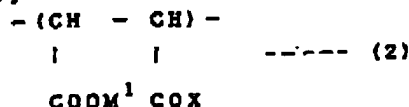
{化8}



{0008} (但し、式中 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし、 $R^1 O$ は炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 R^6 は水素又は炭素数1～22のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基(アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1～22である)を表わし、 R^1 は $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_p-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を表わし、 p は1～300の整数を表わす。)で示されるポリアルキレングリコールエーテル系単位(1)と、一般式(2)

{0009}

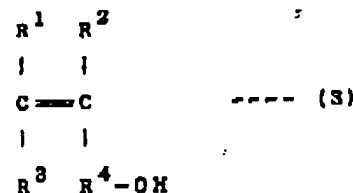
{化9}



{0010} (但し、式中 M^1 、 M' はそれぞれ独立に水素、一価金属、二価金属、アンモニウム又は有機アミンを表わし、 X は $-OM^1$ 又は $-Y-(R^1 O)$ 、 R^1 を表わし、 Y は $-O-$ 又は $-NH-$ を表わし、 $R^1 O$ は炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 R^1 は水素、炭素数1～22のアルキル基、フェニル基、アミノアルキル基、アルキルフェニル基又はヒドロキシアルキル基(アミノアルキル基、アルキルフェニル基、ヒドロキシアルキル基中のアルキル基の炭素数は1～22である)を表わし、 r は0～300の整数を表わす。但し、 M^1 が結合している酸素と、 X が結合している炭素とが結合して酸無水物基($-CO-O-CO-$)を構成しているものを含む。この場合 M^1 と X は存在しない。)で示されるジカルボン酸系単位(11)を含むセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法において、繰り返し単位である一般式(1)を与えるポリアルキレングリコールエーテル系単量体として一般式(3)

{0011}

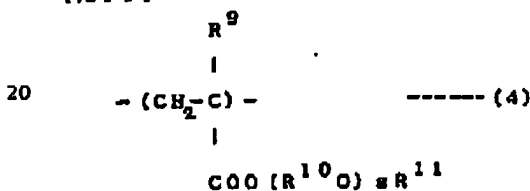
{化10}



{0012} (但し、式中 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし、 R^1 は $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_p-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を表わす。)で示される不飽和アルコール(B-1)に炭素数2～4のアルキレンオキシドを80～155℃の範囲で付加反応させることにより得られるポリアルキレングリコールエーテル系単量体を用いることを特徴とするセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法によって達成される。さらにまた、(5)繰り返し単位として、一般式(4)

{0013}

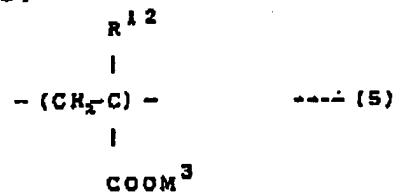
{化11}



{0014} (但し、式中 R^9 は水素又はメチル基を表わし、 $R^{10}O$ は炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 R^{11} は炭素数1～22のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基(アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1～22である)を表わし、 s は1～300の整数を表わす。)で示されるポリアルキレングリコールエステル系単位(111)と、一般式(5)

{0015}

{化12}



{0016} (但し、式中 R^{12} は水素又はメチル基を表わし、 M^3 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム又は有機アミンを表わす。)で示されるモノカルボン酸単位(1V)を含むセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法において、繰り返し単位(111)を与えるポリアルキレングリコールエステル系単量体を一般式

(6)

{0017}

{化13}

(5)

特開2003-12358

8

7

【0018】(但し、式中 R^{10} は炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 R^{11} は炭素数1~22のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基(アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1~22である)を表わし、 s は1~300の整数を表わす。)で示されるポリアルキレングリコール(6)と(メタ)アクリル酸とのエステル化または該ポリアルキレングリコール(6)と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(メタ)アクリル酸アルキルエステル中のアルキル基の炭素数は1~22である)とのエステル交換により製造する際に、一般式(7)

【0019】

【化14】



【0020】(R^{11} は炭素数1~22のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基(アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1~22である)を表わす。)で示されるアルコール(B-2)に炭素数2~4のアルキレンオキシドを80~155℃の範囲で付加反応させて得られたポリアルキレングリコール(6)を用いることを特徴とするセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法によっても達成される。さらにまた、(6)アルキレンオキシドの付加反応を塩基触媒の存在下に行なうことを特徴とする上記(3)~(5)のいずれかに示されるセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法によっても達成される。

【0021】さらにまた、(7)上記(3)~(6)に示されるのいずれかの製造方法によって得られたセメント分散剤用ポリカルボン酸を含有してなるセメント分散剤によっても達成される。さらにまた、(8)少なくとも、水とセメントとセメント分散剤とを含んでなるセメント組成物において、前記セメント分散剤として、

(1)、(2)又は(7)に示されるセメント分散剤を含有することを特徴とするセメント組成物によっても達成される。

【0022】

【発明の実施の形態】活性水素含有化合物にアルキレンオキシドを付加させてなるポリアルキレングリコールを側鎖に有するポリカルボン酸としては、繰返し単位(1)と(11)とを含むポリカルボン酸、および、繰返し単位(111)と(1V)とを含むポリカルボン酸が挙げられる。繰返し単位(1)は前記一般式(1)で示されるものである。このような繰返し単位を与える単量体としては、例えばアリルアルコール、メタリルアルコール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール等の不飽和アルコールにアル

ることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0023】高い減水性能を得る為には、繰返し単位(1)が含有するポリアルキレングリコール鎖による立体反発と親水性でセメント粒子を分散させることが重要である。その為には、ポリアルキレングリコール鎖にはオキシエチレン基が多く導入されることが好ましい。また、オキシアルキレン基の平均付加モル数が1~300のポリアルキレングリコール鎖を用いることが最も好ましいが、重合性と親水性の面からは、1~100、もしくは5~100のポリアルキレングリコール鎖が適当である。繰返し単位(11)は前記一般式(2)で示されるものである。繰返し単位(11)を与える単量体の例としては、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸と炭素数1~22のアルコールとのハーフエステル、マレイン酸と炭素数1~22のアミンとのハーフアミド、マレイン酸と炭素数1~22のアミノアルコールとのハーフアミドもしくはハーフエステル、これらのアルコールに炭素数2~4のオキシアルキレンを1~300モル付加させた化合物(C)とマレイン酸とのハーフエステル、該化合物(C)の片末端の水酸基をアミノ化した化合物とマレイン酸とのハーフアミド、マレイン酸と炭素数2~4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2~100のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、マレイン酸と炭素数2~4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2~100のポリアルキレングリコールとのハーフアミド、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩、等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0024】繰返し単位(111)は前記一般式(4)で示されるものである。繰返し単位(111)を与える単量体の例としては、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のアルコキシポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0025】高い減水性能を得る為には、繰返し単位(111)が含有するポリアルキレングリコール鎖による立体反発と親水性でセメント粒子を分散させることが重要である。その為には、ポリアルキレングリコール鎖にはオキシエチレン基が多く導入されることが好ましい。また、オキシアルキレン基の平均付加モル数が1~300のポリアルキレングリコール鎖を用いることが最

好ましいが、重合性と親水性の面からは、1~10

(6)

特開2003-12358

9

10

0、もしくは5～100のポリアルキレングリコール鎖が適当である。繰返し単位(ⅠV)は前記一般式

(5)で示されるものである。繰返し単位(ⅠV)を与える単量体の例としては、(メタ)アクリル酸並びにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0026】必要に応じて、繰返し単位(Ⅰ)、(Ⅰ1)以外の繰返し単位(V)を導入することができる。繰返し単位(V)を与える単量体の例としては、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸類並びにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩およびこれらの酸と炭素数1～20のアルキルアルコールおよび炭素数2～4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコールとのモノエステル類、ジエステル類；マレイン酸と炭素数1～20のアルキルアルコールおよび炭素数2～4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコールとのジエステル類；(メタ)アクリル酸ならびにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩およびこれらの酸と炭素数1～20のアルキルアルコールおよび炭素数2～4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコールとのエステル類；スルホエチル(メタ)アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン等の芳香族ビニル類；等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0027】必要に応じて、繰返し単位(Ⅰ11)、(ⅠV)以外の繰返し単位(V1)を導入することができる。繰返し単位(V1)を与える単量体の例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸類並びにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩およびこれらの酸と炭素数1～20のアルキルアルコールおよび炭素数2～4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコールとのモノエステル類、ジエステル類；(メタ)アクリル酸と炭素数1～20のアルキルアルコールとのエステル類；スルホエチル(メタ)アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン

ルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン等の芳香族ビニル類；等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0028】繰返し単位(Ⅰ)を与える単量体は活性水素含有化合物である不飽和アルコール(B-1)と炭素数2～4のアルキレンオキシドとの付加反応から製造することができ、繰返し単位(Ⅰ11)を与える単量体は活性水素含有化合物であるアルコール(B-2)と炭素数2～4のアルキレンオキシドとの付加反応により得られたポリアルキレングリコール(8)と(メタ)アクリル酸とのエステル化または該ポリアルキレングリコール(8)と(メタ)アクリル酸アルキルエステルとのエステル交換により得られる。このような(メタ)アクリル酸アルキルエステルの例としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチルを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0029】不飽和アルコール(B-1)は前記一般式(3)で示されるものである。不飽和アルコール(B-1)の例としては、例えばアリルアルコール、メタリルアルコール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール等の不飽和アルコールを挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。ポリアルキレングリコール(8)は前記一般式(6)で示されるものである。例としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、メトキシポリブチレングリコール等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0030】アルコール(B-2)は前記一般式(7)で示されるものである。例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、イソブタノール、イソプロパノール、フェノール等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。炭素数2～4のアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。不飽和アルコール(B-1)と炭素数2～4のアルキレンオキシドとの付加反応、および、アルコール(B-2)と炭素数2～4のアルキレンオキシドとの付加反応における付加温度は80～155℃の範囲内でなくてはならず、90～150℃の範囲内が好ましい。また、付加時間は10分～140

(7)

特開2003-12358

12

11

℃の範囲内である。即ち、繰り返し単位(I)と(I I)を含む本発明のポリカルボン酸および繰り返し単位(I I I)と(I V)を含む本発明のポリカルボン酸では、155℃を超える高温で付加反応させた単量体を用いて得られる共重合体では、単量体の重合性が低く、しかも重量平均分子量も所望の値まで自在に上がらず、その結果セメント分散剤として用いた場合に、過大な添加量が必要で採算が合わず、減水性能も低く、スランブロス防止効果も低い。逆に80℃よりも低い温度では付加速度が速く、生産性が低下する。このように付加反応温度にセメント分散剤の性能としての最適範囲があることの理由は不明であるが、驚くべきことではある。

【0031】このような本発明のポリカルボン酸のポリアルキレングリコール系単量体単位(繰り返し単位(I)のポリアルキレングリコールエーテル系単量体単位、繰り返し単位(I I I)のポリアルキレングリコールエステル系単量体単位等)を与えるポリアルキレングリコール系単量体(不飽和アルコール(B-1)にアルキレンオキシドを付加してなるポリアルキレングリコールエーテル系単量体、アルコール(B-2)にアルキレンオキシドを付加して得られるポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化または該ポリアルキレングリコールアルコールと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとのエステル交換により得られるポリアルキレングリコールエステル系単量体等)としては、分子量分布のメインピークの高分子量側にピークを有しないか、または有する場合には、前記高分子量側のピークとメインピークの合計面積に対する前記高分子量側のピークの面積が8%以下のもの、好ましくは、8%以下のものを用いる。該高分子量側のピークは、活性水素含有化合物にアルキレンオキシドを付加する際に一部重合が起きてオリゴマー等が生成すること等に起因すると考えられる。この付加温度が高くなるにつれ該高分子量側のピークの面積比が大きくなり、付加温度が155℃を超えると面積比が8%を超え、カルボン酸系単量体との共重合において分子量が上がりにくくなり、上記したような欠点が見られるようになる。前記高分子量側のピークの形状としては、メインピークと独立したピークに限定されず、メインピークと一部重なっていてもよく、該高分子量側のピークがメインピークの肩を形成するような肩状ピークとなっているものも含まれる。

【0032】本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸を得るには、重合開始剤を用いて前記単量体成分を共重合させれば良い。セメント分散剤用ポリカルボン酸は、溶液重合や塊状重合などの公知の方法で行うことができ、その際に使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロ

素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物等が挙げられるが、原料単量体及び得られるセメント分散剤用ポリカルボン酸の溶解性から、水及び炭素数1~4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましく、その中でも水を溶媒に用いるのが、脱溶剤工程を省略できる点で更に好ましい。無水マレイン酸を共重合に用いる場合、有機溶剤を用いた重合が好ましい。

【0033】水溶液重合を行なう場合は、重合開始剤として、アンモニア又はアルカリ金属の過硫酸塩；過酸化水素；アソビス-2メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、等の水溶性の重合開始剤が使用され、この際、亜硫酸水素ナトリウム、セーラー塩等の促進剤を併用することもできる。また、低級アルコール、芳香族或いは脂肪族炭化水素、エステル化合物、或いはケトン化合物を溶媒とする溶液重合には、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物、等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。更に、水-低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤或いは重合開始剤と促進剤の組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。

【0034】塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物、等を用い、50~200℃の温度範囲内で行なわれる。このようにして得られたセメント分散剤用ポリカルボン酸は、そのままでもセメント分散剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、更に共重合体をアルカリ性物質で中和して用いても良い。このようなアルカリ性物質としては、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン等が好ましいものとして挙げられる。無水マレイン酸を共重合に用いた場合、得られた共重合体をそのままセメント分散剤として用いてもよいし、加水分解して用いてもよい。

【0035】セメント分散剤用ポリカルボン酸の繰り返し単位は、重量比で、(I)/(I I)/(V)=1~99/99~1/0~50、好ましくは(I)/(I I)/(V)=50~99/50~1/0~49、更に好ましくは(I)/(I I)/(V)=60~95/40~5/0~30、更に好ましくは(I)/(I I)/(V)=70~85/30~5/0~10の範囲であることが好ましい。また、重量比で、(I I I)/(I V)/(V I)=1~99/99~1/0~50、好ましくは(I I I)/(I V)/(V I)=50~99/50~1/0~49、更に好ましくは(I I I)/(I

(8)

特開2003-12358

13

に好ましくは(111)/(1V)/(V1)=70~95/30~5/0~10の範囲であることが好ましい。また、セメント分散剤用ポリカルボン酸の重量平均分子量は、5,000~200,000、好ましくは10,000~100,000である。これらの成分比率と重量平均分子量の範囲を外れると高い減水性能とスランブロス防止性能を発揮するセメント分散剤が得られない。

【0036】用いられるセメントに制限はないが、普通ポルトランドセメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメントが一般的である。セメント分散剤用ポリカルボン酸は、これらそれぞれの単独または混合物を水溶液の形態でそのままセメント分散剤の主成分として使用することができるし、他の公知のセメント混和剤と組み合わせて使用しても良い。このような公知のセメント混和剤としては、例えば従来のセメント分散剤、空気運搬剤、セメント湿潤剤、膨張材、防水剤、遅延剤、急結剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0037】本発明のセメント組成物は、少なくとも、水とセメントとセメント分散剤とを含み、セメント分散剤として本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸を含むものである。セメント分散剤用ポリカルボン酸は、セメント組成物中でセメント重量の0.01~1.0%、好ましくは0.02~0.5%となる比率の量を添加すれば良い。この添加により、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上、等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。使用量が0.01%未満では性能的に不十分であり、逆に1.0%を超える量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

【0038】本発明のセメント組成物を作製する方法としては、特に限定はされないが、従来のセメント組成物と同様の方法、たとえば、セメントと水と必要に応じてその他の配合材料とを混合する時にセメント分散剤、その水分散液または水溶液を配合して一緒に混合する方法；セメントと水と必要に応じてその他の配合材料とを予め混合しておき、得られた混合物にセメント分散剤、その水分散液または水溶液を添加混合する方法；セメントと必要に応じてその他の配合材料とを予め混合しておき、得られた混合物にセメント分散剤、その水分散液または水溶液と水を添加混合する方法；セメントと、セメント分散剤、その水分散液または水溶液と、必要に応じてその他の配合材料とを予め混合しておき、得られた混合物に水を添加混合する方法等が挙げられる。

【0039】なお、セメント分散剤がポリカルボン酸以外の分散剤も含む場合には、ポリカルボン酸とその他の分散剤を別々に添加することもできる。セメント組成

14

物（ラリー）、モルタルまたはコンクリート等が挙げられる。セメント水ペーストはセメントと水とセメント分散剤とを必須成分として含む。モルタルは、上記セメント水ペーストに、さらに砂を必須成分として含む。コンクリートは、上記モルタルに、さらに石を必須成分として含む。

【0040】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。なお、例中、特にことわりのない限り、%は重量%を、また、部は重量部を表すものとする。以下の実施例1、2、比較例1において分子量分布は、次の条件にしたがい測定した。

【分子量分布測定】

機種 東ソー（株）製 GPC HLC-8020
溶離液 種類 テトラヒドロフラン
流量 1.0 (ml/min)
カラム 種類 東ソー（株）製 TSK gel G4000 HXL+G3000 HXL+G3000 HXL+G2000 HXL

各 7.8 ml I.D. × 300 ml

検量線 ポリスチレン基準

また、実施例4~8、比較例3、4において分子量分布は、ポリエチレングリコール換算で測定した。

<<実施例1>>

（不飽和アルコール系単量体のアルキレンオキシド付加物（1）（ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（1））の製造）温度計、攪拌機、窒素及び酸素導入管を備えたステンレス製高圧反応器に3-メチル-3-ブテン-1-オール999部、水素化ナトリウム5部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で140℃まで加熱した。そして、安全圧下で140℃を保持したままエチレンオキシド5117部を5時間で反応器内に導入し、その後2時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完結させ、3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均10モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール（以下IPN-10と称す。）を得た。続いてこの反応器を50℃まで冷却し、IPN-10を3198部抜き出した後、窒素雰囲気下で140℃まで加熱した。そして、安全圧下で140℃を保持したままエチレンオキシド6302部を8時間で反応器内に導入し、その後2時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完結させ、3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均35モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール（以下、IPN-35と称す。）を得た。メインピークの高分子量側の肩状ピークの面積比は4.70%であった。GPCチャートを図1に示す。

<<実施例2>>

(9)

特開2003-12358

15

物(2) (ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(2))の製造) 温度計、攪拌機、窒素及び酸素導入管を備えたステンレス製高圧反応器に3-メチル-3-ブテン-1-オール999部、水素化ナトリウム5部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で100℃まで加熱した。そして、安全圧下で100℃を保持したままエチレンオキシド5117部を8時間で反応器内に導入し、その後2.5時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完了させ、3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均10モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール(以下、IPN-10と称す。)を得た。続いてこの反応器を50℃まで冷却し、IPN-10を3198部抜き出した後、窒素雰囲気下で100℃まで加熱した。そして、安全圧下で100℃を保持したままエチレンオキシド8302部を10時間で反応器内に導入し、その後3時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完了させ、3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均35モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール(以下、IPN-35と称す。)を得た。メインピークの高分子重量側の肩状ピークの面積比は2.89%であった。GPCチャートを図2に示す。

<<比較例1>>

(比較不飽和アルコール系単量体のアルキレンオキシド付加物(1) (比較ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(1))の製造) 温度計、攪拌機、窒素及び酸素導入管を備えたステンレス製高圧反応器に3-メチル-3-ブテン-1-オール999部、水素化ナトリウム5部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で160℃まで加熱した。そして、安全圧下で160℃を保持したままエチレンオキシド5117部を4時間で反応器内に導入し、その後1時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完了させ、3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均10モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール(以下、IPN-10と称す。)を得た。続いてこの反応器を50℃まで冷却し、IPN-10を3198部抜き出した後、窒素雰囲気下で160℃まで加熱した。そして、安全圧下で160℃を保持したままエチレンオキシド6302部を8時間で反応器内に導入し、その後1時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完了させ、3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均35モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール(以下、IPN-35と称す。)を得た。メインピークの高分子重量側の肩状ピークの高分子重量側の面積比は11.88%であった。GPCチャートを図3に示す。

<<実施例3>>

(ポリアルキレングリコールのメタクリル酸エステル(1) (ポリアルキレングリコールエステル系単量体

16

を備えたステンレス製高圧反応器にメタノール8.2部、水酸化ナトリウム0.2部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で120℃まで加熱した。そして、安全圧下で120℃を保持したままエチレンオキシド116.6部を1時間で反応容器内に導入し、その後1時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完了させ、メタノールに平均3モルのエチレンオキシドを付加したアルコールを得た。続いて155℃まで加熱して、エチレンオキシド855部を安全圧下に3時間で反応容器内に導入した。その後1時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完了させ、メタノールに平均25モルのエチレンオキシドを付加したメトキシポリエチレングリコール(以下、PGM-25と称す。)を得た。

【0041】上記PGM-25とメタクリル酸とを、常法にしたがいエステル化反応を行なうことにより、メトキシポリエチレングリコールのメタクリル酸エステル(メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート)を得た。

<<比較例2>>

(比較ポリアルキレングリコールのメタクリル酸エステル(1) (比較ポリアルキレングリコールエステル系単量体(1))の製造) 温度計、攪拌機、窒素及び酸素導入管を備えたステンレス製高圧反応器にメタノール8.2部、水酸化ナトリウム0.2部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で120℃まで加熱した。そして、安全圧下で120℃を保持したままエチレンオキシド116.6部を1時間で反応容器内に導入し、その後1時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完了させ、メタノールに平均3モルのエチレンオキシドを付加したアルコールを得た。続いて170℃まで加熱して、エチレンオキシド855部を安全圧下に3時間で反応容器内に導入した。その後1時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完了させ、メタノールに平均25モルのエチレンオキシドを付加したメトキシポリエチレングリコール(以下、PGM-25と称す。)を得た。

【0042】上記PGM-25とメタクリル酸とを、常法にしたがいエステル化反応を行なうことにより、メトキシポリエチレングリコールのメタクリル酸エステル(メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート)を得た。

<<実施例4>>

(セメント分散剤用ポリカルボン酸(1)の製造) 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び逆流冷却器を備えたガラス製反応容器に実施例1で製造した3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均35モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール(以下、IPN-35と称す。)50部、マレイン酸6.4部、及び水2

(10)

特開2003-12358

17

て6%過硫酸アンモニウム水溶液14.3部を3時間で滴下し、その後、1時間その温度を保持して共重合反応を完結させ、30%NaOH水溶液を滴下してpH7.0まで中和し、重量平均分子量33,400の共重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸(1)を得た。

<<実施例5>>

(セメント分散剤用ポリカルボン酸(2)の製造) 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に実施例2で製造した3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均35モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール(以下、IPN-35と称す。)50部、マレイン酸6.4部、及び水24.2部を仕込み、攪拌下で60℃まで加熱した。そして6%過硫酸アンモニウム水溶液14.3部を3時間で滴下し、その後、1時間その温度を保持して共重合反応を完結させ、30%NaOH水溶液を滴下してpH7.0まで中和し、重量平均分子量45,500の共重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸(2)を得た。

<<比較例3>>

(比較セメント分散剤用ポリカルボン酸(1)の製造) 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に比較例1で製造した3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均35モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール(以下、IPN-35と称す。)50部、マレイン酸6.4部、及び水24.2部を仕込み、攪拌下で60℃まで加熱した。そして6%過硫酸アンモニウム水溶液14.3部を3時間で滴下し、その後、1時間その温度を保持して共重合反応を完結させ、30%NaOH水溶液を滴下してpH7.0まで中和し、重量平均分子量15,300の共重合体水溶液からなる比較セメント分散剤用ポリカルボン酸(1)を得た。

<<実施例6>>

(セメント分散剤用ポリカルボン酸(3)の製造) 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水120部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、実施例3で製造したメトキシポリエチレン

18

* レングリコールモノメタクリレート50部、メタクリル酸10部、メルカプトプロピオン酸0.5部及び水90部を混合したモノマー水溶液、並びに2.3%過硫酸アンモニウム水溶液24部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに2.3%過硫酸アンモニウム水溶液6部を1時間で滴下した。その後引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量20,000の重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸(3)を得た。

10 <<比較例4>>

(比較セメント分散剤用ポリカルボン酸(2)の製造) 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水120部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、比較例2で製造したメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート50部、メタクリル酸10部、メルカプトプロピオン酸0.5部及び水90部を混合したモノマー水溶液、並びに2.3%過硫酸アンモニウム水溶液24部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに2.3%過硫酸アンモニウム水溶液6部を1時間で滴下した。その後引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量20,000の重合体水溶液からなる比較セメント分散剤用ポリカルボン酸(2)を得た。

20 <<実施例7～9および比較例5～6>>

「モルタル試験」本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸(1)、(2)、(3)と比較セメント分散剤用ポリカルボン酸(1)、(2)を用いてモルタル試験を行った。

30 【0043】試験に使用した材料およびモルタルの配合は、秩父小野田普通ポルトランドセメント400g、登浦標準砂800g、各種重合体を含む水280gである。モルタルはモルタルミキサーによる機械練りで調製し、直径55mm、高さ55mmの中空円筒にモルタルを詰める。次に、円筒を垂直に持ち上げた後、テーブルに広げたモルタルの直径を2方向について測定し、この平均をフロー値とした。結果を表1および表2に示す。

【0044】

【表1】

	用いた セメント分散剤用ポリカルボン酸	重合率(%)		重量 平均 分子量	b) 添加量 (wt%)	フロー値 (mm)
		a) IPN-35	マレイン酸			
実施例7	セメント分散剤用ポリカルボン酸(1)	77.8	98.9	33400	0.11	96
実施例8	セメント分散剤用ポリカルボン酸(2)	78.8	99.9	45500	0.11	97
比較例5	比較セメント分散剤用ポリカルボン酸(1)	56.7	72.0	15300	0.13	97

a) 3-メチル-3-ブテン-1-オールに35モルEO付加したもの

b) 水に対する固形分の重量%

(11)

特開2003-12358

19

20

%, 56.7%であるのに対して、本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸(1)は98.9%、77.8%, 本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸(2)は99.9%、79.8%と非常に高い。したがって、本発明のセメント分散剤は比較セメント分散剤に比べて添*

* 加量が少なくなり、更にはセメント分散剤に適した分子量まで高分子量化できるため、減水性が向上しているの

【0048】

【表2】

	用いた セメント分散剤用ポリカルボン酸	重量平均 分子量	添加量 (wt%)	フロー値 (ml)
実施例8	セメント分散剤用ポリカルボン酸(3)	20000	0.13	109
比較例5	比較セメント分散剤用ポリカルボン酸(2)	20000	0.13	103

【0047】表2より、本発明のセメント分散剤(3)と比較セメント分散剤(2)とを、同じ添加量(0.13%)で比較すると、本発明のセメント分散剤(3)の方がモルタルフロー値が高く、分散性に優れていることがわかる。したがって、本発明のセメント分散剤は比較セメント分散剤に比べて添加量が少なくなり、減水性が向上しているのわかる。

【0048】

【発明の効果】本発明の製造方法で製造されたセメント分散剤用ポリカルボン酸をセメント分散剤として用いれ※20

※ば、コンクリート、モルタル等のセメント組成物の高減水率化を達成することができる。

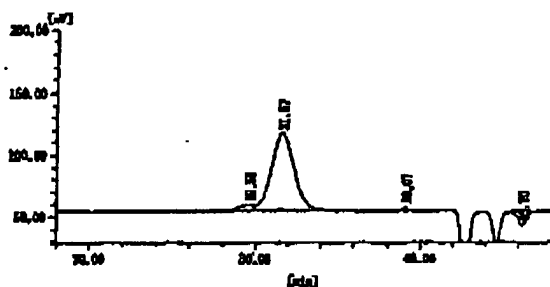
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたIPN-35のGPCチャートである。

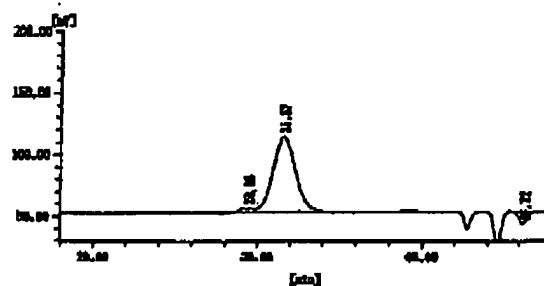
【図2】実施例2で得られたIPN-35のGPCチャートである。

【図3】比較例1で得られたIPN-35のGPCチャートである。

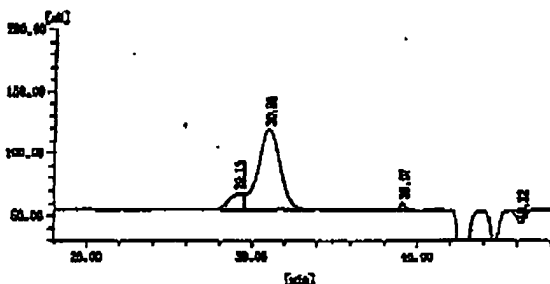
【図1】



【図2】



【図3】



(12)

特開2003-12358

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード(参考)

C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 290/06

// C 0 4 B 103:32

C 0 4 B 103:32

103:40

103:40

(72)発明者 塩手 勝久

(72)発明者 岩井 正吾

神奈川県川崎市川崎区浄島町10-12 株式

神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式

会社日本触媒内

会社日本触媒内

(72)発明者 流 浩一郎

Fターム(参考) 4G012 P829 P831 P832 PC03

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

4J027 AC03 AC06 AC07 BA03

日本触媒内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.